

# ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{YBaMe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Me=Fe, Co, Cu)

Подзорова А.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д.51

Целью настоящей работы явилось изучение термодинамической стабильности, кристаллической структуры и физико-химических свойств слоистых перовскитоподобных фаз  $\text{YBaMe}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Me=Fe, Co, Cu).

Образцы для исследования были получены по глицирин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проведен при 1273 К на воздухе, с последующим медленным охлаждением оксидов до комнатной температуры со скоростью 1.5°К/мин.

По данным РФА установлено, что незамещенный  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  на воздухе термодинамически нестабилен. На дифрактограмме образца данного состава в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к  $\text{Ba}_{1-z}\text{Y}_z\text{FeO}_{3-\delta}$ . Согласно данным [1] слоистые перовскиты  $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=PЗЭ) могут быть получены только в восстановительной атмосфере. Кобальтит иттрия-бария  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  устойчив на воздухе в широком температурном интервале. Согласно рентгенографическим данным *in situ* при  $298 \leq T$ ,  $K \leq 1073$  и  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной ячейки  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ). С ростом температуры происходит монотонное увеличение параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки.

Введение кобальта или меди в подрешетку железа в  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  понижает среднюю степень окисления  $3d$ -металла тем самым, стабилизируя фазу с перовскитоподобной структурой. Однофазные оксиды  $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$  образуются в интервале составов  $1.3 \leq x \leq 2.0$ . За пределами области гомогенности образцы  $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$  с  $1.0 \leq x \leq 1.2$  в качестве основной примеси содержали твердый раствор на основе  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ . При замещении железа на медь образуется единственный сложный оксид состава  $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$ . Образец номинального состава  $\text{YBaFe}_{1.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{5+\delta}$  в равновесии содержал две фазы:  $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$  и  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ .

Рентгенограммы однофазных оксидов  $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$  были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ). При введении кобальта в подрешетку железа в  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  наблюдается монотонное уменьшение параметров и объема элементар-

ных ячеек твердых растворов  $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ , что связано с размерным эффектом. Кристаллическая структура  $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$  была описана в рамках тетрагональной ячейки  $a_p \times a_p \times 2a_p$  с параметрами:  $a = b = 3.868 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.658 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ).

Величины средних коэффициентов термического расширения для  $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ , определенные методом высокотемпературной дилатометрии, составили на воздухе в температурном интервале 298–1273 К –  $15.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $x=1.6$ ) и  $13.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $x=2.0$ ).

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов  $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$  с  $x=1.6$  и 2 получены зависимости кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе.

1. Karen P. Chemistry and thermodynamics of the twin charge-ordering transitions in  $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$  // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 281 – 292.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00620 и Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛАМИН-2- КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

*Харсеев В.А., Брылев М.И., Кудрявцева Т.Н.*

Юго-западный государственный университет  
305040, г.Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94

Осуществлена циклизация 3'-метил и 4'-метилдифениламин-2-карбоновых кислот в условиях микроволнового излучения в лабораторной системе MARS фирмы SEM Corrogation при мощности микроволнового излучения 400 Вт и определены константы скорости процессов в среде серной кислоты при различных температурах и рассчитаны энергии активации (табл. 1, 2)

Показано, что значения констант скорости выше, а значения энергии активации ниже для процессов, проводимых в условиях микроволнового излучения.

Выявлено, что использование микроволнового излучения способствует ускорению процесса сульфирования.

Процессы циклизации и сульфирования протекают с соизмеримыми скоростями.